

Q67910
10f1

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION11002 U.S. PRO
10/028918

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **10 JUL. 2001**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

BEST AVAILABLE COPY

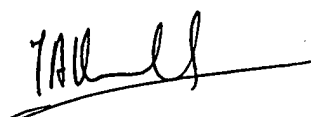

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

D6 540 W / 760899

REMISE DES PIÈCES DATE 4 JAN 2001 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0100075 DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 04 JAN 2001		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE COMPAGNIE FINANCIERE ALCATEL Département PI Marie-Anne HUMBERT 30 avenue Kléber 75116 PARIS	
Vos références pour ce dossier (facultatif) 103540/MAH/BLI/TPM			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date ____/____/____ N° _____ Date ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) ELECTRODE POUR GENERATEUR ELECTROCHIMIQUE RECHARGEABLE AU LITHIUM ET SON PROCEDE DE FABRICATION			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		ALCATEL	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		5 4 2 0 1 9 0 9 6	
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	54, rue La Boétie	
	Code postal et ville	75008 PARIS	
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

REMISE DES PIÈCES DATE 4 JAN 2001 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0100075		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		103540/MAH/BLI/TPM	
6 MANDATAIRE			
Nom		HUMBERT	
Prénom		Marie-Anne	
Cabinet ou Société		Compagnie Financière Alcatel	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		PG 9222	
Adresse	Rue	30 Avenue Kléber	
	Code postal et ville	75116	PARIS
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence)</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR XX DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		Marie-Anne HUMBERT / LC 40 B 	
		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI A. PAGNIER 	

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° .1./1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 26089

Vos références pour ce dossier (facultatif)		103540/MAH/BLI/TPM	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0100075	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) ELECTRODE POUR GENERATEUR ELECTROCHIMIQUE RECHARGEABLE AU LITHIUM ET SON PROCEDE DE FABRICATION			
LE(S) DEMANDEUR(S) : Société anonyme ALCATEL <div style="text-align: right;">BEST AVAILABLE COPY</div>			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		SIRET	
Prénoms		Clémence	
Adresse	Rue	APT 802 TOUR RODIN 72 AVENUE D'AQUITAINE	
	Code postal et ville	33520 BRUGE, FRANCE	
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		CASTAING	
Prénoms		Frédéric	
Adresse	Rue	USINE DE POITIERS B.P. 1039	
	Code postal et ville	86060 POITIERS CEDEX9, FRANCE	
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		BIENSAN	
Prénoms		Philippe	
Adresse	Rue	77, ROUTE DE LATRESNE	
	Code postal et ville	33360 CARIGNAN, FRANCE	
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) XX DES DEMANDEURS XX DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		29 décembre 2000 Marie-Anne HUMBERT 	

Electrode pour générateur électrochimique rechargeable au lithium
et son procédé de fabrication

5

La présente invention se rapporte à une électrode pour générateur électrochimique rechargeable au lithium. Elle s'étend en outre à tout système électrochimique comportant au moins une telle électrode.

- 10 Les électrodes des accumulateurs à électrolyte organique classiques contiennent une matière électrochimiquement active qui constitue une structure d'accueil dans laquelle les cations, par exemple les cations lithium, s'insèrent et se désinsèrent au cours du cyclage. Chaque électrode est constituée d'un support conducteur servant de collecteur de courant et d'au moins une couche active. Elle
15 est réalisée par dépôt sur le support d'une pâte contenant la matière électrochimiquement active, éventuellement des additifs conducteurs, un liant polymère et un diluant.

- Le liant polymère de l'électrode doit en premier lieu assurer la cohésion de la matière active qui est sous forme pulvérulente, sans masquer une part
20 importante de la surface électrochimiquement active ; cet effet dépend des propriétés de mouillage du liant. Un compromis doit être trouvé car une interaction trop forte du liant avec la matière active conduit à un recouvrement trop important qui entraîne une baisse de la surface active et, par voie de conséquence, de la capacité à régime élevé. Les réducteurs / oxydants utilisés
25 comme matière active sont très puissants ; le liant doit posséder une réactivité la plus faible possible pour être capable de supporter sans dégradation des conditions extrêmes de fonctionnement. En outre le liant polymère doit aussi permettre l'adhésion de la pâte sur le collecteur de courant et accompagner les variations dimensionnelles de la matière active lors des cycles de charge et de
30 décharge. Il doit bien entendu être compatible avec les électrolytes utilisés.

Ces objectifs doivent être remplis non seulement à l'assemblage de l'accumulateur, mais encore tout au long de son fonctionnement. A chaque matière active correspond donc un ou plusieurs liants qui lui permettent de fonctionner dans les meilleures conditions.

BEST AVAILABLE COPY

Le document EP-0 845 825 décrit une électrode positive de générateur électrochimique rechargeable au lithium dont la matière électrochimiquement active est un titanate de lithium représenté par la formule $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$ dans laquelle $0,8 \leq x \leq 1,4$ et $1,6 \leq y \leq 2,2$, notamment le titanate de lithium dans lequel $x = 1,33$ et $y = 1,67$. L'électrode positive est préparée en mélangeant 70% à 90% en poids de titanate de lithium, 5% à 20% en poids d'un agent conducteur et 1% à 10% en poids d'un liant, puis en comprimant le mélange obtenu. Le liant est de préférence une résine fluorée comme le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), etc....

10

Le document EP-0 617 474 décrit une électrode négative de générateur électrochimique rechargeable au lithium dont la matière électrochimiquement active est un oxyde de lithium et de titane de structure spinelle représenté par la formule $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$ dans laquelle $0,8 \leq x \leq 1,4$ et $1,6 \leq y \leq 2,2$. La matière active répond de préférence à la formule $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$. L'électrode négative contient en outre jusqu'à 5% en poids d'un liant contenant du fluor comme le polytétrafluoroéthylène (PTFE).

L'utilisation du PTFE et du PVDF donne lieu à des baisses importantes de capacité au cours du cyclage. En outre les propriétés anti-adhérentes du PTFE interdisent l'utilisation d'un support conducteur mince tel qu'un feuillard, indispensable à l'obtention de fortes énergies volumiques.

La présente invention a pour but de proposer une électrode pour générateur électrochimique rechargeable au lithium dont la capacité reste plus stable au cours de cycles successifs de charge / décharge que celle des électrodes connues.

L'objet de la présente invention est une électrode pour générateur rechargeable au lithium comprenant un support conducteur et une couche active contenant une matière électrochimiquement active qui est un oxyde mixte de lithium et de titane de formule générale $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$ dans laquelle $0,8 \leq x \leq 1,4$ et $1,6 \leq y \leq 2,2$, et un liant, caractérisé en ce que ledit liant est un polymère ne contenant pas de fluor.

BEST AVAILABLE COPY

Avantageusement le liant est un polymère non-fluoré soluble dans l'eau ou formant une émulsion stable lorsqu'il est mis en suspension dans l'eau. La plupart des liants couramment utilisés aujourd'hui sont mis en œuvre dans un solvant organique. C'est notamment le cas du polyfluorure de vinylidène (PVDF) qui est dissous dans la N-méthylpyrrolidone (NMP). Mais les procédés mettant en œuvre des solvants organiques présentent des inconvénients à l'échelle industrielle en raison de la toxicité des solvants employés et des problèmes de coût et de sécurité liés au recyclage d'un grand volume de solvant. L'utilisation de liant compatible avec des solvants aqueux est donc particulièrement recherchée.

10 Selon un premier mode de réalisation de l'invention, le liant contient un élastomère. Parmi les élastomères utilisables, on peut citer les terpolymères éthylène / propylène / diène (EPDM), les copolymères styrène / butadiène (SBR), les copolymères acrylonitrile / butadiène (NBR), les copolymères bloc styrène / butadiène / styrène (SBS) ou styrène / acrylonitrile / styrène (SIS), les
15 copolymères styrène / éthylène / butylène / styrène (SEBS), les terpolymères styrène / butadiène / vinylpyridine (SBVR), les polyuréthanes (PU), les néoprènes, les polyisobutylènes (PIB), les caoutchoucs butyle, etc... et les mélanges de ceux-ci. De préférence l'élastomère est un copolymère du butadiène ; et de préférence encore l'élastomère est choisi parmi un copolymère acrylonitrile / butadiène (NBR)
20 et un copolymère styrène / butadiène (SBR). La proportion de l'élastomère est de préférence comprise entre 30% et 70% en poids du liant.

Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, le liant contient un composé cellulosique. De préférence le composé cellulosique est choisi parmi une carboxyméthylcellulose (CMC), une hydroxypropylméthylcellulose (HPMC), une
25 hydroxypropylcellulose (HPC), et une hydroxyéthylcellulose (HEC). De préférence le composé cellulosique est une carboxyméthylcellulose (CMC). De préférence encore la carboxyméthylcellulose (CMC) a un poids moléculaire moyen supérieur à environ 200 000. La proportion du composé cellulosique est de préférence comprise entre 30% et 70% en poids du liant.

30 Selon un troisième mode de réalisation de l'invention, le liant comprend un mélange d'un élastomère et d'un composé cellulosique. Selon une première variante, le liant comprend un mélange d'un copolymère acrylonitrile / butadiène (NBR) et de carboxyméthylcellulose (CMC). Selon une deuxième variante, ledit liant comprend un mélange d'un copolymère styrène / butadiène (SBR) et de
35 carboxyméthylcellulose (CMC). De préférence, la proportion de l'élastomère est comprise entre 30% et 70% en poids du liant et la proportion du composé

cellulosique est comprise entre 30% et 70% en poids du liant. De préférence encore, la proportion de l'élastomère est comprise entre 50% et 70% en poids du liant et la proportion du composé cellulosique est comprise entre 30 et 50% du liant.

5

L'invention a aussi pour objet un procédé de fabrication d'une telle électrode comprenant les étapes suivantes. On met le liant sous forme de solution ou de suspension dans un solvant aqueux. Les polymères non-fluorés utilisables comme liant doivent être solubles dans l'eau ou bien former une émulsion stable (latex) lorsqu'ils sont mis en suspension dans l'eau. Pour former une pâte, on ajoute à la solution ou suspension la matière active pulvérulente et éventuellement des auxiliaires de fabrication comme par exemple un épaississant, etc.... On ajuste la viscosité de la pâte avec de l'eau et on recouvre de pâte au moins une face du support conducteur pour former la couche active. On sèche et on calandre le support recouvert de ladite couche active jusqu'à obtention de la porosité désirée comprise entre 20 et 60% et on obtient l'électrode.

15

Le collecteur de courant est de préférence un support conducteur bidimensionnel, comme un feuillard plein ou perforé à base de carbone ou de métal, par exemple en cuivre, nickel, acier, inox ou aluminium.

20

La présente invention concerne plus particulièrement un générateur électrochimique rechargeable au lithium comprenant une électrode négative selon l'invention. Ce générateur comprend en outre une électrode positive, un séparateur placé entre l'électrode positive et l'électrode négative et un électrolyte contenant un sel conducteur de lithium dissout dans un solvant organique.

25

La matière électrochimiquement active positive peut être un des matériaux connus pour être utilisables dans un générateur rechargeable au lithium comme un oxyde de métaux de transition, un sulfure, un sulfate et leurs mélanges. De préférence la matière active de l'électrode positive comprend au moins un oxyde d'un métal de transition comme l'oxyde de vanadium, les oxydes lithiés de manganèse, nickel, et cobalt, et leurs mélanges..

30

Le solvant organique est un solvant ou un mélange de solvants choisis parmi les solvants usuels notamment les carbonates cycliques saturés, les carbonates cycliques insaturés, les carbonates non-cycliques, les esters d'alkyle, comme les formiates, les acétates, les propionates ou les butyrates, les éthers, et les mélanges de ceux-ci. Parmi les carbonates cycliques saturés, on peut citer par

35

exemple le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de propylène (PC), le carbonate de butylène (BC), et les mélanges de ceux-ci. Parmi les carbonates cycliques insaturés, on peut citer par exemple le carbonate de vinylène (VC), ses dérivés, et les mélanges de ceux-ci. Parmi les carbonates non-cycliques, on peut
 5 citer par exemple le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de diéthyle (DEC), le carbonate de méthyle éthyle (EMC), et les mélanges de ceux-ci. Parmi les esters d'alkyle, on peut citer par exemple l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, le propionate de méthyle, le propionate d'éthyle, le propionate de butyle, le butyrate de méthyle, le butyrate d'éthyle, le butyrate de propyle, et les mélanges de ceux-ci.
 10 Parmi les éthers, on peut citer par exemple le l'éther de diméthyle (DME) et les mélanges de ceux-ci.

Le sel conducteur de lithium peut être le perchlorate de lithium LiClO_4 , l'hexafluoroarsénate de lithium LiAsF_6 , l'hexafluorophosphate de lithium LiPF_6 , le tétrafluoroborate de lithium LiBF_4 , le trifluorométhanesulfonate de lithium
 15 LiCF_3SO_3 , le trifluorométhanesulfonimide de lithium $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI) ou le trifluorométhanesulfoneméthide de lithium $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ (LiTFSM).

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront au cours des exemples suivants de réalisation, donnés bien entendu
 20 à titre illustratif et non limitatif, et dans le dessin annexé.

La figure 1 représente l'évolution de la capacité réversible massique au cours d'un cyclage de cellules boutons comprenant une électrode selon l'invention et une électrode de l'art antérieur ; la capacité réversible massique C en mAh/g de matière active est donnée en ordonnée et le nombre de cycles N figure en
 25 abscisse.

La figure 2 est analogue à la figure 1 pour un électrolyte différent.

La figure 3 est le spectre obtenu par le test dit "D.S.C." (Differential Scanning Calorimetry) sur une électrode selon l'invention ; la puissance thermique W en mW/mg de matière active est donné en ordonnée, et
 30 en abscisse la température T en °C.

Les figures 4a, 4b et 4c représentent les trois premiers cycles d'un générateur électrochimique comprenant une électrode négative selon l'invention

Les figures 5a, 5b et 5c sont analogues respectivement aux figures 4a, 4b et 4c mais pour un générateur électrochimique comprenant une électrode positive
 35 dont la matière active est différente.

BEST AVAILABLE COPY

Sur les figures 4a, 4b et 4c et les figures 5a, 5b et 5c, la tension U en V par rapport à Li^+ est donné en ordonnée, et en abscisse la capacité C en mAh/g de matière active de l'électrode considérée (la capacité est exprimée pour l'électrode positive en mAh/g de matière active positive et pour l'électrode négative en mAh/g de matière active négative).

EXEMPLE 1

On prépare une électrode selon l'invention constituée d'une pâte supportée par un feuillard conducteur en aluminium. La pâte a la composition suivante :

- matière électrochimiquement active :	$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	94%
- liant :	SBR	2%
	CMC de PM supérieur à 200 000	2%
- matériau conducteur :	suie hautement divisée	2%

La matière active pulvérulente est ajoutée au SBR en solution à 5,1% en poids dans l'eau. Puis la CMC en solution dans l'eau à une concentration de 1% en poids est ajoutée au mélange précédent. La carboxyméthylcellulose utilisée est une CMC de haute viscosité, c'est-à-dire ayant un poids moléculaire moyen compris entre 325 000 et 435 000. La pâte obtenue est étalée sur un feuillard de cuivre, l'électrode est ensuite séchée à l'air à température ambiante puis calandree jusqu'à l'obtention d'une porosité comprise entre 40 et 60%.

La contre-électrode est une feuille de lithium métallique. On place un séparateur microporeux de polyoléfine entre les électrodes pour former un faisceau électrochimique. On imprègne le faisceau électrochimique avec un électrolyte composé du sel de lithium LiPF_6 en solution 1M dans un solvant EC/DMC/DEC 2/2/1 en volume. On obtient alors une cellule de test la de format bouton.

EXEMPLE 2

On fabrique une cellule de test lb de format bouton analogue à celui de l'exemple 1 à l'exception du fait qu'il contient un électrolyte composé du sel de lithium LiPF_6 en solution 1M dans un solvant PC/EC/DMC 1/1/3 en volume.

BEST AVAILABLE COPY

EXEMPLE 3

On fabrique une cellule de test IIa de format bouton analogue à celui de l'exemple 1 à l'exception du fait qu'il contient une électrode selon l'invention dont la pâte a la composition suivante :

- matière électrochimiquement active : $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 94%
- liant : NBR 2%
- CMC de PM supérieur à 200 000 2%
- matériau conducteur : suie hautement divisée 2%

La matière active pulvérulente est ajoutée au NBR en solution à 4,1% en poids dans l'eau. Puis la CMC en solution dans l'eau à une concentration de 1% en poids est ajoutée au mélange précédent. La carboxyméthylcellulose utilisée est une CMC de haute viscosité, c'est-à-dire ayant un poids moléculaire moyen compris entre 325 000 et 435 000. La pâte obtenue est étalée sur un feuillard d'aluminium, l'électrode est ensuite séchée à l'air à température ambiante puis calandree jusqu'à l'obtention d'une porosité comprise entre 40 et 60%.

EXEMPLE 4 comparatif

On fabrique une cellule de test IIIa de format bouton analogue à celui de l'exemple 1 à l'exception du fait qu'il contient une électrode selon l'invention dont la pâte a la composition suivante :

- matière électrochimiquement active : $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 91%
- liant : PVDF 7%
- matériau conducteur : suie hautement divisée 2%

Une solution de PVDF à 4,8% dans la N-méthylpyrrolidone (NMP) est préparée, puis la matière active pulvérulente est ajoutée progressivement à cette solution. La pâte obtenue est étalée sur un feuillard d'aluminium, l'électrode est ensuite séchée sous vide à 120°C puis calandree jusqu'à l'obtention d'une porosité comprise entre 40 et 60%.

EXEMPLE 5 comparatif

On fabrique une cellule de test IIIb de format bouton analogue à celui de l'exemple 4 à l'exception du fait qu'il contient un électrolyte composé du sel de lithium LiPF_6 en solution 1M dans un solvant PC/EC/DMC 1/1/3 en volume.

EXEMPLE 6 comparatif

On fabrique une cellule de test IVa de format bouton analogue à celui de l'exemple 4 à l'exception du fait qu'il contient une électrode selon l'invention dont

5 la pâte a la composition suivante :

- matière électrochimiquement active : $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 88%
- liant : PVDF 10%
- matériau conducteur : suie hautement divisée 2%

10 Les cellules de test réalisées selon les exemples qui précèdent, ont été évaluées en cyclage galvanostatique de la manière suivante.

- cycle 1 à température ambiante à un régime de 10mA/g de graphite,
- cycles 2 à 50 à 60°C à un régime de 20mA/g de graphite.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I ci-dessous. On a
15 mesuré la capacité irréversible C_{ir} et la capacité réversible C_{rev} en mAh/g et on a calculé la perte de capacité par cycle ΔC pour un nombre de cycle N.

Tableau I

Référence	Liant	C_{ir}	C_{rev}	N	ΔC
Ia	2%SBR + 2%CMC	10	137	50	0.03
IIa	2%NBR + 2%CMC	10	137	50	
IIIa	PVDF 7%	10	137	50	0.15
IVa	PVDF 10%	12	136	10	0.53
Ib	2%SBR + 2%CMC	7	140	50	0.03
IIb	PVDF 7%	11	137	50	0.10

Ces premiers essais ont mis en évidence d'importantes différences entre le solvant organique et le solvant aqueux en ce qui concerne la stabilité en cyclage.

La figure 1 montre qu'en partant d'une capacité initiale comparable, la
25 cellule de test Ia contenant une électrode avec un liant exempt de fluor (courbe 10) a une perte de capacité en cyclage qui est au moins cinq fois inférieure à celle que l'on observe pour les cellules IIIa et IVa contenant une électrode avec un liant fluoré (courbes 11 et 12).

La figure 2 montre que la cellule de test Ib contenant une électrode avec
30 un liant exempt de fluor (courbe 20) possède une capacité initiale supérieure à la

cellule IIIb contenant une électrode avec un liant fluoré (courbe 21), et présente une perte de capacité en cyclage trois fois moins élevée que cette cellule.

Après deux cycles de charge/décharge à température ambiante, la
 5 stabilité thermique de la matière active est évaluée par le test dit "D.S.C." (Differential Scanning Calorimetry) qui est une technique déterminant la variation du flux thermique dans un échantillon soumis à une programmation en température. Lorsqu'un matériau est chauffé ou refroidi, sa structure évolue et les transformations se réalisent avec échange de chaleur. L'analyse D.S.C. renseigne
 10 sur la température de transformation (pic endothermique ou exothermique) et sur l'énergie thermique requise pour la transformation (surface du pic).

La figure 3 montre que l'électrode contenant un liant exempt de fluor (courbe 30) présente une énergie de l'ordre de 330J/g sans pic important, alors que l'électrode contenant un liant fluoré (courbe 31) présente un pic aux alentours
 15 de 200-250°C correspondant à une énergie de 1.40KJ/g. L'absence de fluor dans le liant permet donc de stabiliser thermiquement l'électrode.

EXEMPLE 7

On prépare une électrode selon l'invention analogue à celle de
 20 l'exemple 1. Puis on fabrique un générateur électrochimique de format bouton contenant cette électrode comme électrode négative et une électrode positive réalisée de manière connue comprenant une couche active sur un support qui est un feuillard d'aluminium, la couche active contenant une matière active qui est un oxyde de cobalt lithié LiCoO_2 et un liant PVDF. On place un séparateur
 25 microporeux de polyoléfine entre les électrodes positive et négative pour former un faisceau électrochimique. Enfin on imprègne le faisceau électrochimique avec un électrolyte composé du sel de lithium LiPF_6 en solution 1M dans un solvant PC/EC/DMC 1/1/3 en volume. On obtient alors un générateur électrochimique Vb de format bouton.

30 EXEMPLE 8

On fabrique un générateur électrochimique VIb de format bouton analogue à celui de l'exemple 7 à l'exception du fait qu'il contient une électrode positive dont la matière active est un oxyde mixte lithié LiNiCoAlO_2 .

BEST AVAILABLE COPY

Les générateurs obtenus dans les exemples qui précèdent ont été évalués en cyclage galvanostatique à 25°C à un régime de $I_c/20$, où I_c est le courant nécessaire à la décharge de la capacité nominale C_n dudit accumulateur en une heure.

- 5 Les figures 4a, 4b et 4c et 5a, 5b et 5c montrent une bonne stabilité de l'électrode négative selon l'invention (courbes 41, 43, 45 et courbes 51, 53, 55) vis à vis de deux électrodes positives contenant une matière active différente, respectivement un oxyde de cobalt lithié LiCoO_2 (courbes 42, 44, 46) et un oxyde mixte lithié LiNiCoAlO_2 (courbes 52, 54, 56). Les courbes sont peu polarisées et
10 les capacités C en mAh/g sont quasiment constantes comme le montre le tableau II ci-dessous.

Tableau II

Référence	électrode	1 ^{er} cycle	2 ^{ème} cycle	3 ^{ème} cycle
Vb	(-) $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	127	125	125
	(+) LiCoO_2	126	124	122
15 VIb	(-) $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	116	116	113
	(+) LiNiCoAlO_2	163	163	161

- Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits, mais elle est susceptible de nombreuses variantes accessibles à
20 l'homme de l'art sans que l'on s'écarte de l'esprit de l'invention. En particulier, on pourra sans sortir du cadre de l'invention modifier la composition de l'hydroxyde et la nature des éléments syncristallisés. On pourra également envisager l'utilisation d'un support conducteur d'électrode de nature et de structure différente. Enfin, les différents ingrédients entrant dans la réalisation de la pâte, ainsi que leurs
25 proportions relatives, pourront être changés. Notamment des additifs destinés à faciliter la mise en forme de l'électrode, comme un épaississant ou un stabilisateur de texture, pourront y être incorporés dans des proportions mineures.

BEST AVAILABLE COPY

REVENDEICATIONS

1. Electrode pour générateur rechargeable au lithium comprenant un support conducteur et une couche active contenant une matière électrochimiquement active qui est un oxyde mixte de lithium et de titane de formule générale $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$ dans laquelle $0,8 \leq x \leq 1,4$ et $1,6 \leq y \leq 2,2$, et un liant, caractérisé en ce que ledit liant est un polymère ne contenant pas de fluor.
2. Electrode selon la revendication 1, dans laquelle ledit polymère non-fluoré est soluble dans l'eau ou capable de former une émulsion stable lorsqu'il est mis en suspension dans l'eau.
3. Electrode selon l'une des revendications 1 et 2, dans laquelle ledit liant contient un élastomère.
4. Electrode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle ledit élastomère est choisi parmi un copolymère d'acrylonitrile et de butadiène et un copolymère de styrène et de butadiène.
5. Electrode selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la proportion dudit élastomère est comprise entre 30% et 70% en poids dudit liant.
6. Electrode selon l'une des revendications 1 et 2, dans laquelle ledit liant contient un composé cellulosique.
7. Electrode selon la revendication 6, dans laquelle ledit composé cellulosique est une carboxyméthylcellulose.
8. Electrode selon l'une des revendications 6 et 7, dans laquelle la proportion dudit composé cellulosique est comprise entre 30% et 70% en poids dudit liant.
9. Electrode selon l'une des revendications 1 et 2, dans laquelle ledit liant comprend le mélange d'un élastomère et d'un composé cellulosique.
10. Electrode selon la revendication 9, dans laquelle ledit liant comprend un mélange d'un copolymère d'acrylonitrile et de butadiène et de carboxyméthylcellulose.
11. Electrode selon la revendication 9, dans laquelle ledit liant comprend un mélange d'un copolymère de styrène et de butadiène et de carboxyméthylcellulose.

12. Electrode selon l'une des revendications 9 à 11, dans laquelle la proportion dudit élastomère est comprise entre 30% et 70% en poids dudit liant et la proportion dudit composé cellulosique est comprise entre 30% et 70% en poids dudit liant.
- 5 13. Electrode selon l'une des revendications 9 à 12, dans laquelle la proportion dudit élastomère est comprise entre 50% et 70% en poids dudit liant et la proportion dudit composé cellulosique est comprise entre 30% et 50% en poids dudit liant.
- 10 14. Procédé de fabrication d'une électrode selon l'une des revendications précédentes, comprenant les étapes suivantes :
- on met ledit liant sous forme de solution ou de dispersion dans un solvant aqueux,
 - on ajoute à ladite solution ou dispersion, ladite matière active pulvérulente et éventuellement des auxiliaires de fabrication pour former une pâte,
 - 15 - on ajuste la viscosité de la pâte avec de l'eau,
 - on recouvre de pâte au moins une face dudit support conducteur pour former ladite couche active,
 - on sèche et on calandre ledit support recouvert de ladite couche active pour obtenir ladite électrode.
- 20 15. Générateur comprenant une électrode négative selon l'une des revendications 1 à 12.
16. Générateur selon la revendication 15, comprenant en outre une électrode positive dont la matière électrochimiquement active comprend au moins un oxyde d'un métal de transition, un séparateur placé entre ladite électrode positive et
- 25 ladite électrode négative et un électrolyte contenant un sel de lithium dissout dans un solvant organique.

BEST AVAILABLE COPY

Fig.1

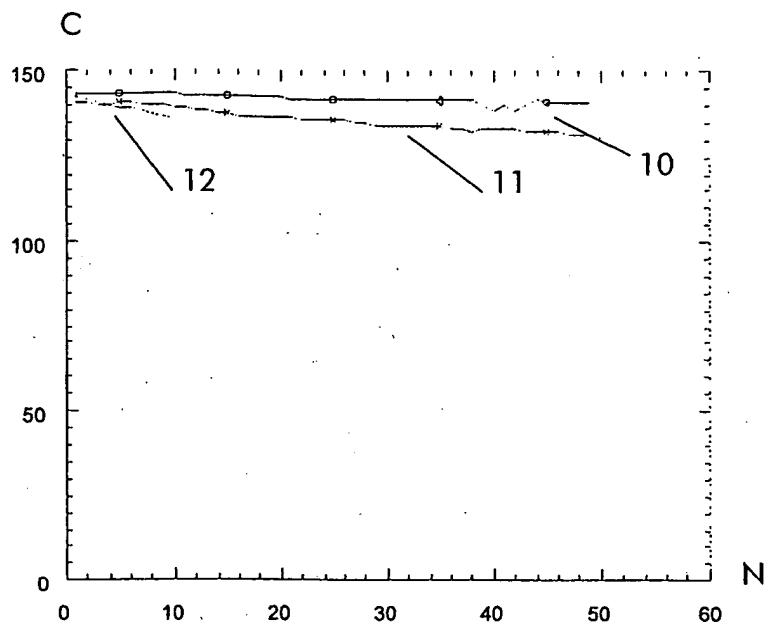


Fig.2

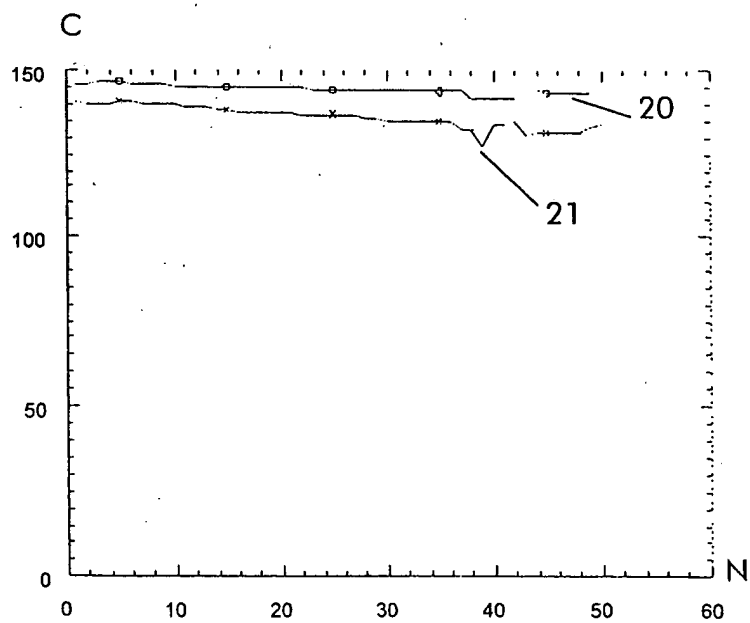
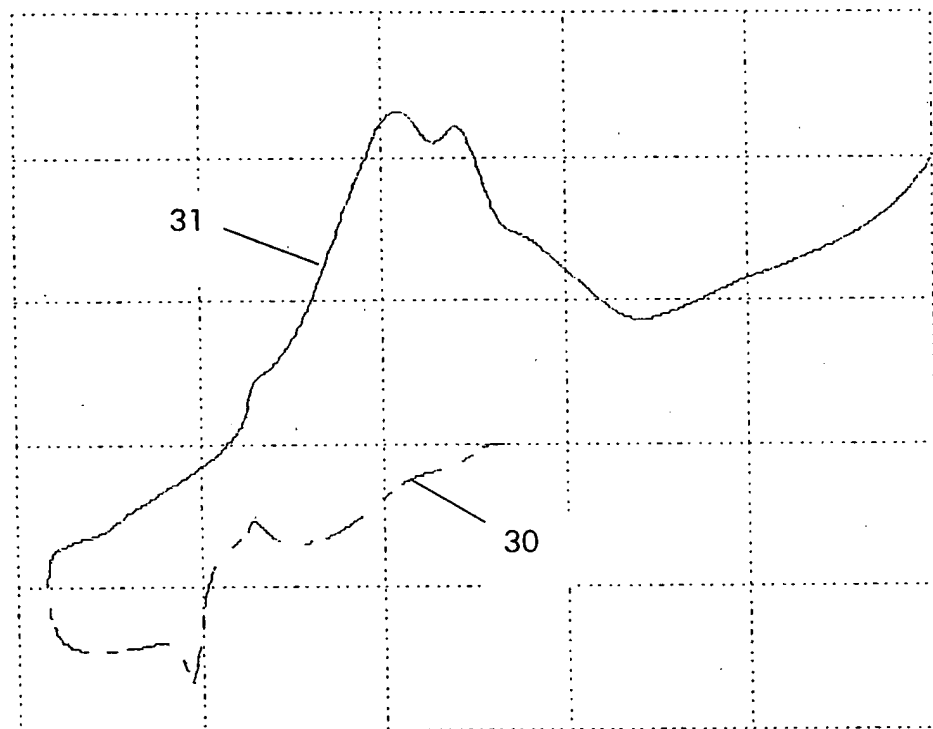


Fig.3

W



T

BEST AVAILABLE COPY

Fig.4a

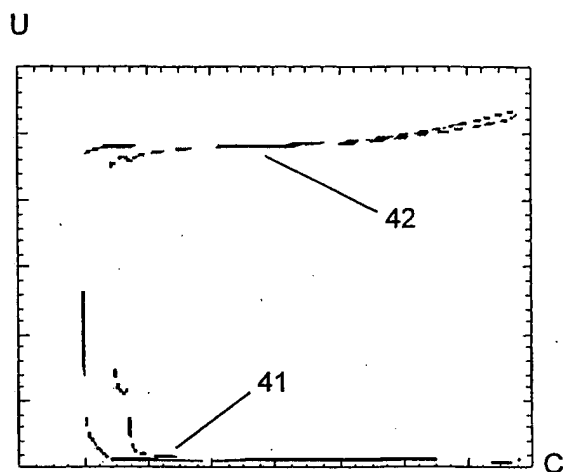


Fig.4b

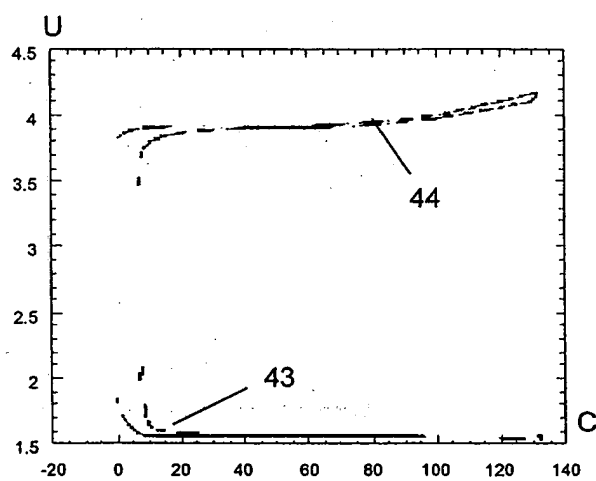


Fig.4c

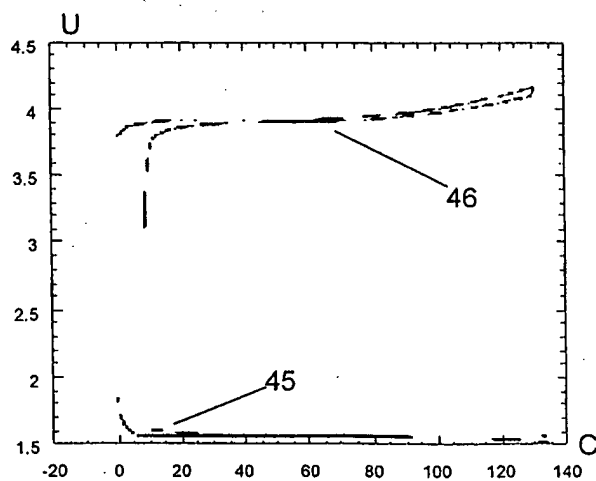


Fig.5a

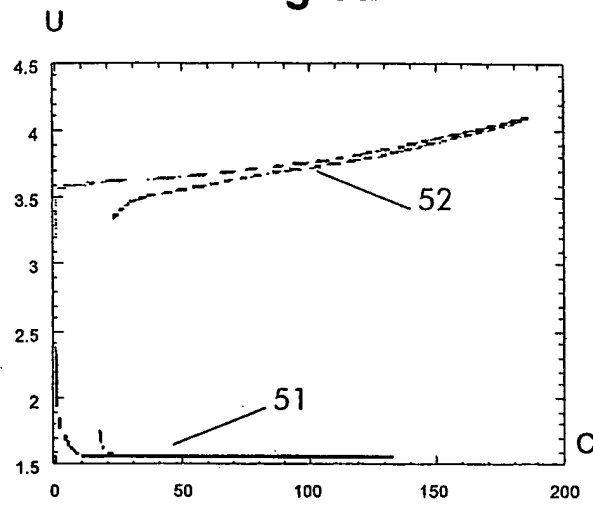


Fig.5b

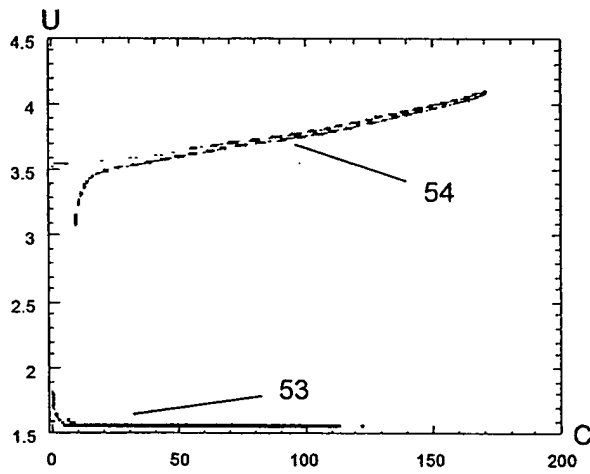


Fig.5c

